

**La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ ΩΣ ΦΟΡΕΙΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΔΡΑΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ (CLH)****M. Μόσχος<sup>1,\*</sup>, A. Εύδου<sup>2</sup>, B. Ζασπάλης<sup>1,2</sup>,**<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα<sup>2</sup>Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θέρμη, Ελλάδα(\*[mmoschos@cheng.auth.gr](mailto:mmoschos@cheng.auth.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

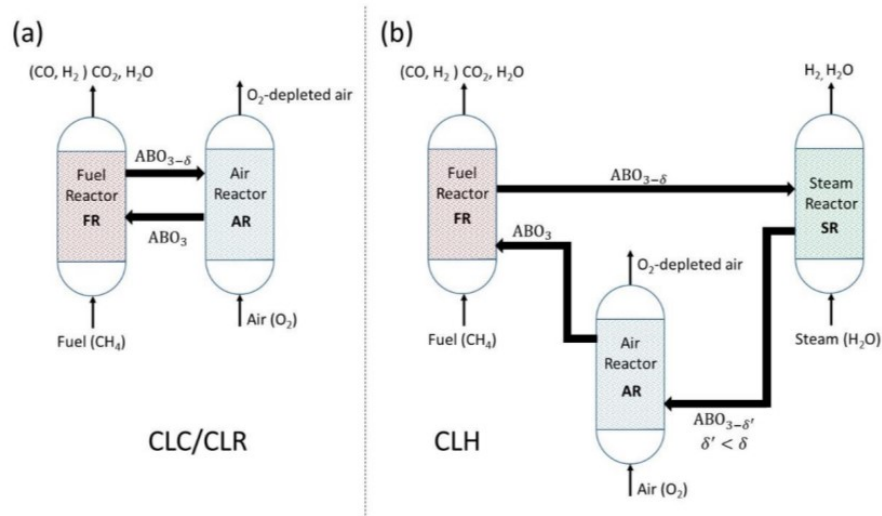
Βασικό κίνητρο για την ανάπτυξη τεχνολογιών χημικής ανάδρασης αποτελούν οι συνεχώς αυξανόμενες ανθρωπογενείς εκπομπές CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, σε συνδυασμό με τις προβλέψεις πως τα ανθρακούχα καύσιμα θα συνεχίσουν να αποτελούν την κύρια πηγή παραγωγής ενέργειας για πολλά χρόνια ακόμη. Μεταξύ των πολλών παραλλαγών τεχνολογιών χημικής ανάδρασης ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνολογία χημικής ανάδρασης υδρογόνου (CLH). Στην τεχνολογία αυτή η οξείδωση του ανηγμένου υλικού πραγματοποιείται σε δύο στάδια: (α) στο στάδιο της μερικής οξείδωσης με H<sub>2</sub>O και στόχο την παραγωγή καθαρού υδρογόνου και (β) στο στάδιο της πλήρους οξείδωσης με αέρα. Οι περοβσκίτες είναι υλικά που παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον σε τεχνολογίες χημικής ανάδρασης αφενός λόγω της ικανότητας τους να εναλλάσσουν αντιστρεπτά Οξυγόνο με το περιβάλλον, αφετέρου λόγω του ότι ενθαρρύνουν τη μερική οξείδωση του καυσίμου (CH<sub>4</sub>) σε CO και H<sub>2</sub>. Σε αυτήν την εργασία μελετάται η συμπεριφορά περοβσκιτικών υλικών του χημικού τύπου La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> στη διεργασία τριών σταδίων χημικής ανάδρασης υδρογόνου και εκτιμάται η επίδραση παραμέτρων όπως περιεκτικότητα Ca και θερμοκρασία. Στόχος είναι η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης σε σχέση με τις δομικές ιδιότητες και τη χημεία ατελειών του υλικού.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Χημική ανάδραση υδρογόνου, περοβσκίτες, φορείς οξυγόνου**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Στις μέρες μας οι συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές CO<sub>2</sub>, υπεύθυνες για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την κλιματική αλλαγή, συνιστούν σημαντική απειλή για το μέλλον της ανθρωπότητας. Δεδομένου ότι τα ορυκτά καύσιμα αναμένεται να αποτελούν την βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας στα επόμενα χρόνια, οι φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες καύσης, δηλαδή σε συνδυασμό με δέσμευση και αποθήκευση CO<sub>2</sub> (Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS) θεωρείται πως αποτελούν βήμα προς την σωστή κατεύθυνση.

Στο πλαίσιο αυτό, η καύση με χημική ανάδραση (Chemical Looping Combustion, CLC) έχει μελετηθεί εκτενώς<sup>[1]</sup>. Βασική αρχή της μεθόδου είναι η χρήση ενός στερεού φορέα οξυγόνου (Oxygen Carrier, OC), ο οποίος ανάγεται στον αντιδραστήρα καυσίμου (Fuel Reactor, FR) παρέχοντας το απαιτούμενο οξυγόνο για την καύση. Κατόπιν, ο OC οξειδώνεται μέχρι να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση με χρήση αέρα στον αντιδραστήρα αέρα (Air Reactor, AR). Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι στην έξοδο του FR υπάρχει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, το οποίο εύκολα διαχωρίζεται με συμπύκνωση. Όταν στόχος δεν είναι η παραγωγή ενέργειας, αλλά η παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων, τότε χρησιμοποιούνται εναλλακτικές τεχνολογίες χημικής ανάδρασης<sup>[2]</sup>. Η αναμόρφωση με χημική ανάδραση (Chemical Looping Reforming, CLR) είναι διεργασία παρόμοια με την CLC, με κύρια διαφορά την μερική οξείδωση του καυσίμου προς CO και H<sub>2</sub>. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα των τεχνολογιών CLC/CLR απεικονίζεται στο Σχήμα 1 (α). Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση της χημικής ανάδρασης για την παραγωγή υδρογόνου είναι η διεργασία χημικής ανάδρασης διάσπασης νερού (Chemical Looping Water Splitting Process, CLWS ή CLH)<sup>[3]</sup>. Ο ανηγμένος OC μεταφέρεται αρχικά σε έναν αντιδραστήρα ατμού (Steam Reactor, SR), όπου επανοξειδώνεται μερικώς μέσω της αντίδρασης διάσπασης νερού. Κατόπιν, μεταφέρεται

στον AR, όπου οξειδώνεται πλήρως μέχρι επιστροφής στην αρχική του κατάσταση. Βασικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας CLH συνιστά το γεγονός πως, πέραν του  $H_2$  που παράγεται στην έξοδο του FR, στην έξοδο του SR υπάρχει καθαρό  $H_2$  και  $H_2O$ , το οποίο διαχωρίζεται εύκολα με συμπύκνωση. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα της τεχνολογίας CLH απεικονίζεται στο Σχήμα 1 (b).



**Σχήμα 1.** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής των τεχνολογιών CLC/CLR (a) και CLH(b).

Μία από τις σημαντικότερες τεχνολογικές αποφάσεις που πρέπει να ληφθούν κατά τον σχεδιασμό διεργασιών χημικής ανάδρασης είναι η επιλογή του κατάλληλου OC, προκειμένου να φέρει τις επιθυμητές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και την απαιτούμενη σταθερότητα. Αναφορικά με την τεχνολογία CLWS, η έρευνα εστιάζεται μέχρι σήμερα στην χρήση οξειδίων του σιδήρου ως OCs, σε ορισμένες περιπτώσεις με κάποια πρόσθετα όπως  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  για βελτίωση της απόδοσής τους<sup>[3]</sup>. Οι περοβσκίτες αποτελούν μία ενδιαφέρουσα οικογένεια υλικών, γνωστών για την υψηλή θερμική σταθερότητά τους, την αντίσταση στην πυροσυσσωμάτωση, την υψηλή κινητικότητα οξυγόνου και την ικανότητά τους να δέχονται σχετικά υψηλές αποκλίσεις από την στοιχειομετρία. Ως οξειδοαναγωγικοί καταλύτες εμφανίζουν ευνοϊκές ιδιότητες για εφαρμογές σε CLR, δεδομένου πως ευνοούν την μερική οξείδωση του μεθανίου προς  $CO$  και  $H_2$ . Ωστόσο, η έρευνα για χρήση περοβσκιτικών υλικών ως OCs στην διεργασία CLH τριών αντιδραστήρων είναι περιορισμένη.

Στην παρούσα εργασία αξιολογείται η απόδοση των περοβσκιτικών υλικών  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$ ) ως OCs στην διεργασία CLH τριών αντιδραστήρων. Έμφαση δίνεται στην συσχέτιση ιδιοτήτων, όπως τα προϊόντα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, με την χημεία ατελειών των συγκεκριμένων υλικών. Η συσχέτιση της οξειδοαναγωγικής απόδοσης με την χημεία ατελειών των υλικών είναι αρκετά περιορισμένη στην έρευνα γύρω από τις διεργασίες χημικής ανάδρασης και η κατανόησή της θεωρείται καίριας σημασίας για το σχεδιασμό νέων βελτιστοποιημένων υλικών.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Οι περοβσκίτες  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$ ) παρασκευάζονται με την υγρή κιτρική μέθοδο σύνθεσης<sup>[4]</sup>. Τα δείγματα σκόνης, κατόπιν, πυροσυσσωμάτνονται στους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  για 6 ώρες παρουσία αέρα. Περίθλαση ακτίνων X λαμβάνει χώρα για την εξέταση της κρυσταλλικής δομής με χρήση περιθλασίμετρου Bruker D8-Advance με ακτινοβολία  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ). Η δομή των υλικών εξετάζεται τόσο πριν όσο και μετά από κάθε κύκλο CLH.

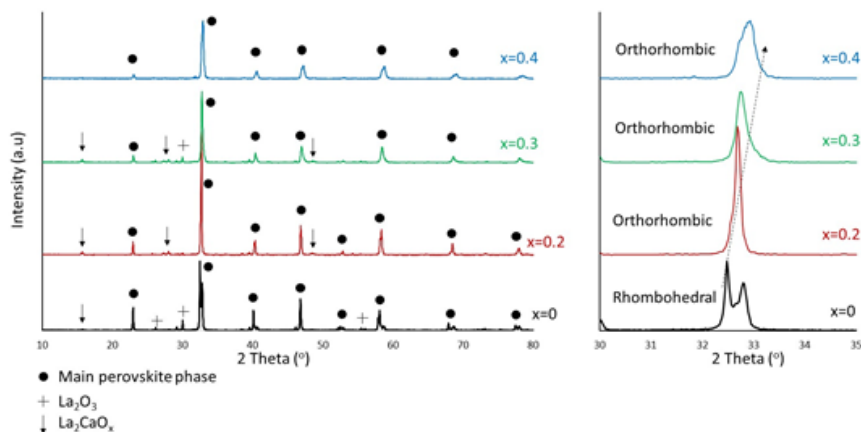
Ένας μικρο-αντιδραστήρας τύπου U χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της δραστηριότητας των υλικών σε σταθερή θερμοκρασία  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , ενώ για συγκριτικούς λόγους πραγματοποιούνται

πειράματα σε θερμοκρασίες 800 °C και 1000 °C. Τα πειράματα διεξάγονται σε παλμική λειτουργία, διότι αυτή εξασφαλίζει καλύτερη κατανόηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Σε κάθε περίπτωση περίπου 100 mg του περοβσκίτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και αφήνονται να ισορροπήσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία εντός ατμόσφαιρας He. Αρχικά, 25 παλμοί CH<sub>4</sub> τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα μέσω προγραμματιζόμενης βαλβίδας όγκου 100 μl. Το στάδιο της αναγωγής ακολουθείται από εγχύσεις νερού μέχρι να μην παρατηρείται μεταβολή στο περιεχόμενο οξυγόνου του υλικού. Τέλος, η οξείδωση ολοκληρώνεται με παλμούς 100 μl O<sub>2</sub>, ώσπου το υλικό να επιστρέψει στην αρχική πλήρως οξειδωμένη του κατάσταση. Για συγκριτικούς λόγους πραγματοποιούνται πειράματα και χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της μερικής οξείδωσης μέσω διάσπασης νερού.

Το ρεύμα εξόδου από τον αντιδραστήρα κατευθύνεται σε κάθε περίπτωση σε βαθμονομημένο φασματομέτρο μάζας Pfeiffer Omnistar GSD 350, προκειμένου να αναλυθεί ποσοτικά. Οι ποσότητες των CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> παρακολουθούνται έπειτα από κάθε παλμό σε καθένα από τα τρία στάδια των κύκλων CLH.

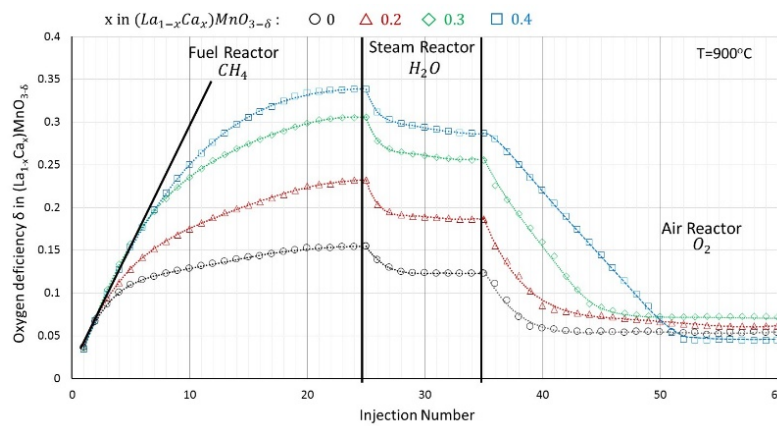
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X όλων των δειγμάτων μετά την σύνθεσή τους απεικονίζονται στο Σχήμα 2. Από τα ακτινογραφήματα XRD προκύπτει ότι όλα τα δείγματα έχουν την χαρακτηριστική δομή περοβσκίτη, ενώ η επίδραση δευτερευουσών φάσεων στην απόδοση των υλικών για την διεργασία CLH κρίνεται αμελητέα. Είναι ακόμα εμφανές ότι η αντικατάσταση La από Ca μετατρέπει την ρομβοεδρική σε ορθορομβική κυψελίδα και μειώνει το μέγεθός της.



**Σχήμα 2.** Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

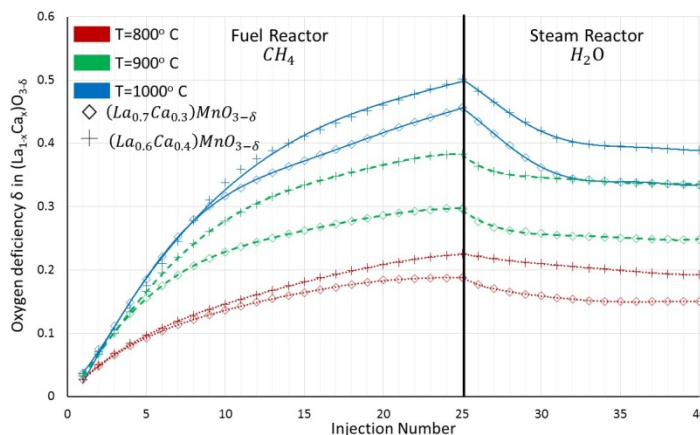
Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η στοιχειομετρική παράμετρος δ (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>) ως συνάρτηση του αριθμού παλμών, καθώς το υλικό μεταβαίνει από το στάδιο της αναγωγής στην μερική οξείδωση μέσω διάσπασης νερού και τελικά στην πλήρη οξείδωση με οξυγόνο. Στο στάδιο της αναγωγής η έλλειψη οξυγόνου δ αυξάνεται αρχικά με σταθερό ρυθμό και ακολούθως αποκαθίσταται πλατό σε κάποια σταθερή τιμή. Αυξανόμενου του περιεχομένου Ca αυξάνεται τόσο ο αριθμός παλμών στον οποίο αποκαθίσταται το πλατό, όσο και η τελική τιμή δ μετά την ολοκλήρωση του σταδίου αναγωγής. Κατά το στάδιο της μερικής οξείδωσης η διαφορά στην τιμή δ ανάμεσα στην αρχή και στο τέλος του σταδίου δεν φαίνεται να εξαρτάται ισχυρά από το περιεχόμενο Ca. Τέλος, κατά την πλήρη οξείδωση με O<sub>2</sub> η έλλειψη οξυγόνου ελαττώνεται μέχρι ένα σταθερό και ανεξάρτητο του περιεχομένου σε Ca επίπεδο δ ≈ 0.05, ελαφρώς διαφορετικό από αυτό του «φρέσκου» υλικού δ<sub>ref</sub> ≈ 0.



**Σχήμα 3.** Εξέλιξη της στοιχειομετρικής παραμέτρου  $\delta$  κατά τα τρία στάδια της διεργασίας CLWS.

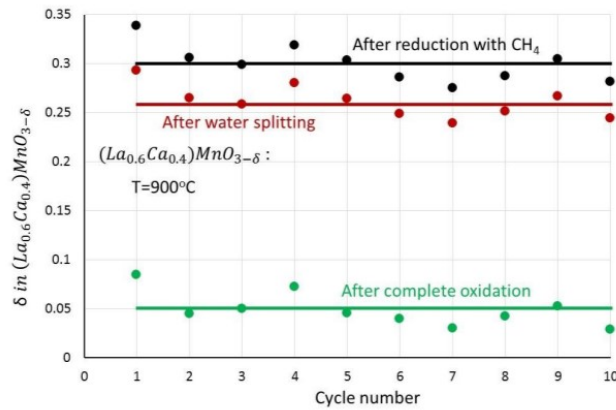
Παρατηρείται πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ca οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής  $\text{CH}_4$  ανά παλμό κατά το στάδιο της αναγωγής. Ωστόσο, στο τέλος του σταδίου αυτού αποκαθίσταται ένας σταθερός και ανεξάρτητος του περιεχομένου σε Ca βαθμός μετατροπής περί το 20%. Άρα, το υψηλότερο περιεχόμενο Ca συνεπάγεται υψηλότερη συνολική κατανάλωση  $\text{CH}_4$ . Αρχικά, η οξείδωση του  $\text{CH}_4$  είναι πλήρης, οπότε παράγονται  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Σταδιακά τα προϊόντα αυτά αντικαθίστανται από τα προϊόντα μερικής οξείδωσης,  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$ . Υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ca συνεπάγεται υψηλότερη έλλειψη οξυγόνου στην οποία  $\text{CO}$  και  $\text{H}_2$  εμφανίζονται και εν τέλει κυριαρχούν στα προϊόντα. Στο τέλος του σταδίου αναγωγής παράγονται περίπου σταθερές ποσότητες 5.5-6  $\mu\text{moles CO}$  ανά g στερεού και ανά παλμό και 11-12  $\mu\text{moles H}_2$  ανά g στερεού και ανά παλμό, ανεξάρτητα από το περιεχόμενο Ca. Κατά το στάδιο της μερικής οξείδωσης μέσω διάσπασης νερού η αθροιστική παραγωγή  $\text{H}_2$  αυξάνεται αυξανόμενου του περιεχομένου Ca.

Σε ό,τι αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας στην διεργασία παρατηρείται πως υψηλότερη θερμοκρασία προκαλεί τόσο αύξηση της έλλειψης οξυγόνου κατά το στάδιο της αναγωγής, όσο και μεγαλύτερη ανάκτηση Οξυγονου (μείωση του  $\delta$ ) κατά το στάδιο της μερικής οξείδωσης, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 4. Συνεπώς, αυξάνει και την παραγωγή  $\text{H}_2$  κατά την μερική οξείδωση. Αυτές είναι ισχυρές ενδείξεις πως οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτά τα δύο στάδια είναι ενδόθερμες.



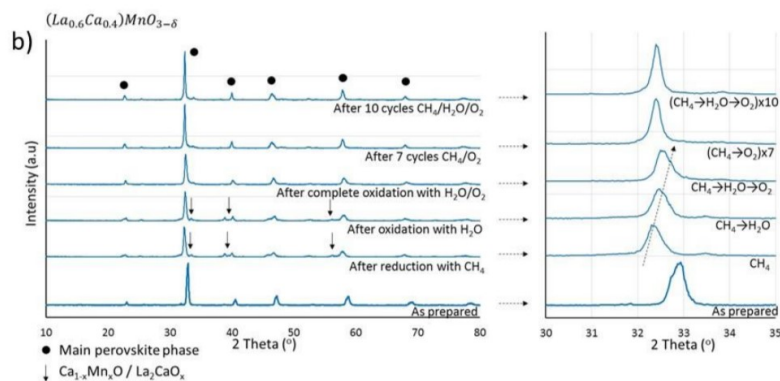
**Σχήμα 4.** Εξέλιξη της στοιχειομετρικής παραμέτρου  $\delta$  κατά την αναγωγή και την μερική οξείδωση για τους περοβσκίτες  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  και  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η σταθερότητα των περοβσκιτικών υλικών και η επαναληψιμότητα της απόδοσης τους ελέγχεται έπειτα από 10 διαδοχικούς κύκλους αναγωγής-μερικής οξείδωσης-πλήρους οξείδωσης. Στο ακόλουθο Σχήμα 5 επιβεβαιώνεται η επαναληψιμότητα για το υλικό  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ .



**Σχήμα 5.** Στοιχειομετρική παράμετρος  $\delta$  έπειτα από κάθε στάδιο συναρτήσεως του αριθμού των κύκλων.

Στο Σχήμα 6 απεικονίζονται τα αποτελέσματα XRD έπειτα από το πέρας των οξειδοαναγωγικών κύκλων και επιβεβαιώνεται η διατήρηση της περοβσκιτικής δομής. Το στάδιο της αναγωγής οδηγεί σε διεύρυνση των διαστάσεων της κυψελίδας, καθώς το πλεγματικό οξυγόνο καταναλώνεται και δημιουργούνται κενά οξυγόνου. Τόσο κατά την μερική οξείδωση με διάσπαση νερού, όσο και κατά την πλήρη οξείδωση, το οξυγόνο αναπληρώνεται και το μέγεθος της κυψελίδας μειώνεται. Ωστόσο, ποτέ δεν επιστρέφει στις αρχικές της διαστάσεις, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την παρατήρηση πως η έλλειψη οξυγόνου ποτέ δεν επιστρέφει στην τιμή αναφοράς της  $\delta_{ref} \approx 0$ . Αυτό αποτελεί ένδειξη για την ύπαρξη ορισμένων μη αντιστρεπτών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μικρή έκταση και επηρεάζουν την δομή. Η ερμηνεία τους αποτελεί αντικείμενο περαιτέρω έρευνας.



**Σχήμα 6.** Αποτελέσματα XRD για τον περοβσκίτη  $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_{3-\delta}$  έπειτα από κάθε στάδιο της διεργασίας CLH και έπειτα από επαναλαμβανόμενους κύκλους CLR και CLH.

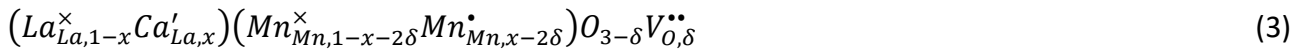
Σε ό,τι αφορά την σύνδεση των αποτελεσμάτων με την χημεία ατελειών, η αντικατάσταση των  $La^{3+}$  με  $Ca^{2+}$  δημιουργεί την ατέλεια  $Ca'_{La}$ , η οποία αντισταθμίζεται με την ατέλεια  $Mn\dot{Mn}$  που προκύπτει από την οξείδωση  $Mn^{3+}$  σε  $Mn^{4+}$ . Έτσι, επιβεβαιώνεται ποιοτικά η μείωση του μεγέθους κυψελίδας αυξανόμενου του περιεχομένου Ca και η μετατροπή της ρομβοεδρικής κυψελίδας σε ορθορομβική. Αν υποθεθεί ότι x Ca εισέρχονται ανά χημικό τύπο περοβσκίτη, τότε αυτός παίρνει την ακόλουθη μορφή:



Κατά το στάδιο της αναγωγής το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για την οξείδωση του  $CH_4$  είναι πλεγματικό το οποίο εγκαταλείπει το υλικό με ταυτόχρονη αναγωγή  $Mn^{4+}$  προς  $Mn^{3+}$ . Τα φαινόμενα αυτά περιγράφονται από την ακόλουθη εξίσωση:



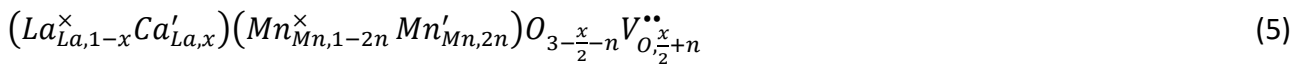
Αν τώρα υποτεθεί ότι με δ συμβολίζεται το κλάσμα των κενών οξυγόνου που δημιουργείται ανά χημικό τύπο, τότε αυτός παίρνει την ακόλουθη μορφή:



Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε Ca τόσο υψηλότερη η έλλειψη οξυγόνου μέχρι την οποία προχωράει το στάδιο αναγωγής, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3. Ακόμα, η μεγαλύτερη συνολική κατανάλωση CH<sub>4</sub> για περοβσκίτες με μεγαλύτερο περιεχόμενο Ca είναι αναμενόμενη, διότι μεγαλύτερη συγκέντρωση Mn<sup>4+</sup> συνεπάγεται περισσότερο διαθέσιμο οξυγόνο. Όταν τα Mn<sup>4+</sup> εξαντλούνται η αντιστάθμιση της πρόσμιξης πραγματοποιείται από κενά οξυγόνου, που σχηματίζονται με ταυτόχρονη αναγωγή Mn<sup>3+</sup> προς Mn<sup>2+</sup>. Τα φαινόμενα σε αυτή την περίπτωση περιγράφονται από την ακόλουθη εξίσωση:



Συνεπώς, υποθέτοντας επιπλέον η κενά οξυγόνου ανά χημικό τύπο, αυτός παίρνει την ακόλουθη μορφή:



Η οξείδωση του CH<sub>4</sub> οδηγεί πλέον στην παραγωγή CO και H<sub>2</sub>, το οποίο προκύπτει από διάσπαση νερού, μιας και η αναγωγή Mn<sup>3+</sup> προς Mn<sup>2+</sup> καθιστά το υλικό ενεργό για διάσπαση. Η έλλειψη οξυγόνου στην οποία το υλικό καθίσταται ενεργό για διάσπαση νερού είναι υψηλότερη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση Mn<sup>4+</sup> και κατ' επέκταση το περιεχόμενο Ca.

Κατά το στάδιο της μερικής οξείδωσης με διάσπαση νερού οι κενές θέσεις οξυγόνου καταναλώνονται με ταυτόχρονη οξείδωση Mn<sup>2+</sup> προς Mn<sup>3+</sup>, οπότε μόνο το κλάσμα η των κενών θέσεων μπορεί να συμμετέχει σε αυτή την αντίδραση. Το κλάσμα αυτό δεν εξαρτάται από το περιεχόμενο Ca, γι' αυτό και το περιεχόμενο Ca δεν ασκεί καθοριστική επίδραση στην έκταση της μερικής οξείδωσης.

Συμπερασματικά, η προσθήκη Ca στο περοβσκιτικό υλικό δημιουργεί Mn<sup>4+</sup>, τα οποία ανάγονται με ταυτόχρονη κατανάλωση πλεγματικού οξυγόνου για την οξείδωση CH<sub>4</sub> προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Περαιτέρω αναγωγή προς Mn<sup>2+</sup> με ταυτόχρονη κατανάλωση πλεγματικού οξυγόνου οδηγεί σε μερική οξείδωση CH<sub>4</sub> προς CO και H<sub>2</sub>. Αντίθετα, κατά το στάδιο της μερικής οξείδωσης η απόδοση του υλικού δεν εξαρτάται από το περιεχόμενο Ca. Επιπλέον, η παραγωγή H<sub>2</sub> αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, τα υλικά διατηρούνται σταθερά και η απόδοση τους είναι επαναλήψιμη έπειτα από διαδοχικούς κύκλους της διεργασίας CLH.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Lyngfelt A. (2020). *Energy & Fuels*, 34(8), 9077–9093.
- [2] Protasova L, Snijkers F. (2016). *Fuel*, 181, 75–93.
- [3] Cho C, Lee D, Seo W, Kim D, Kang K, Bae K, Kim H, Jeong S, Park S. (2014). *Applied Energy*, 113, 1667–1674.
- [4] Nalbandian L, Evdou A, Zaspalis V. (2011). *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6657–6670.